

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212453

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl.

C09D163/00

B05D 5/00

B05D 7/14

B05D 7/24

C09D 5/16

C09D133/14

C09D183/04

(21)Application number : 09-019023

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1997

(72)Inventor : IKUSHIMA SATOSHI
WADA SEIJI
OKUMURA YASUMASA

(54) COATING MATERIAL COMPOSITION AND METHOD FOR APPLYING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating material composition capable of forming a coating film having high hardness, free from softening even when exposed to high temperature of $\geq 60^{\circ}\text{C}$, accordingly excellent in soil resistance and enabling the easy removal of attached pollutants with rain water, etc., and to provide a method for applying the composition.

SOLUTION: This thermosetting organic-solvent-based coating material is composed of (A) a compound having 2 or more alicyclic epoxy groups in a molecule and having a number average molecular weight of < 2000 , (B) an epoxy group-containing acrylic resin having a number average molecular weight of $2000-50,000$, a hydroxyl group value of $10-150\text{mg-KOH/g}$ and an epoxy equivalent of ≤ 220 , (C) a compound containing a hydrolyzable alkoxysilyl group and (D) a heat-latent cationic polymerization catalyst, in which a molar ratio of the epoxy groups of the component A to the epoxy groups of the component B is $1:(1-0.05)$. Further, an average epoxy equivalent of the component A and the component B is ≤ 300 . When a colored coating material and a clear coating material are serially applied, the thermosetting organic-solvent-based coating material is used as the clear coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212453

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00 H
7/14		7/14
7/24	3 0 2	7/24 3 0 2 U
C 0 9 D 5/16		C 0 9 D 5/16

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-19023

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月31日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 生島 聡
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 和田 誠司
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 奥村 保正
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗料組成物およびその塗装法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塗膜が硬質であり、60℃以上の高温に晒されても軟化せず、そのために、耐汚染性に優れ、しかも、付着した汚染物質を雨水などで容易に除去することが可能な塗膜を形成する塗料組成物およびその塗装法を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、(B) 数平均分子量が2,000~50,000、水酸基価が10~150mgKOH/g およびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 加水分解性アルコキシシリル基含有化合物、および(D) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含んでなり、(A) 成分のエポキシ基対(B) 成分のエポキシ基のモル比が1:1~0.05であることを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料。および該熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、

(B) 数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～150mgKOH/g およびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 加水分解性アルコキシシリル基含有化合物、および(D) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含んでなり、(A) 成分のエポキシ基対(B) 成分のエポキシ基のモル比が1:1～0.05であることを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項2】 (A) 成分と(B) 成分の平均エポキシ当量が300以下である請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項3】 (B) 成分のエポキシ基が脂環式エポキシ基またはグリシジル(メタ)アクリレート由来のエポキシ基である請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項4】 (C) 成分が、テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの縮合度が2～10の低縮合物である請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項5】 (C) 成分が、メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(a)100重量部とテトラアルコキシシラン化合物(b)20～2,000重量部とのシラン混合物の部分加水分解縮合物である請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項6】 (C) 成分が、一般式 $R_1R_2SiZ_2$ (式中、 R_1 はエポキシ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基の有機官能基を示し、 R_2 は炭素数1～3のアルキル基を示し、 Z は加水分解性基またはシロキサン結合により他のケイ素原子と結合している残基を示す)で表されるケイ素構造単位としてのD単位および/または

一般式 R_1SiZ_3

(式中、 R_1 および Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのT1単位を5～80モル%以上含有し、

一般式 R_2SiZ_3

(式中、 R_2 および Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのT2単位を0.1～30モル%含有し、

一般式 SiZ_4

(式中、 Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのQ単位を10～94.9モル%含有し、

ただし、T2単位およびQ単位の合計量が、20～95モル%である平均重合度が3～100の1分子中に有機官能基および加水分解性基を有するシリコン化合物で

ある請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項7】 上記一般式 $R_1R_2SiZ_2$ で表される R_1 の有機官能基がメルカプト基である請求項6記載の熱硬化性有機溶剤系塗料。

【請求項8】 着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装するにあたり、該クリアー塗料として上記請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法。

【請求項9】 着色塗料、第1クリアー塗料および第2クリアー塗料を順次塗装するにあたり、該第2クリアー塗料として上記請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法。

【請求項10】 第1着色塗料、第2着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装するにあたり、クリアー塗料として上記請求項1記載の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法。

【請求項11】 塗装物が自動車車体である請求項5または6記載の塗装法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗膜が硬質であり、60℃以上の高温に晒されても軟化せず、そのために、耐汚染性に優れ、しかも付着した汚染物質を雨水などで容易に除去することが可能な塗膜を形成する塗料組成物、およびその塗装法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】自動車外板の上塗装料(特にクリアー塗料)としては、一般に、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料が使用されている。この塗料の塗膜は耐候性および仕上り外観などは良好であるが、近年クローズアップされた「耐酸性雨性」が十分でないという課題を有している。この耐酸性雨性を改良した上塗装料として、メラミン樹脂を使用せず、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とする熱硬化性有機溶剤系塗料(通称、酸エポキシ型塗料)が提案された。この酸エポキシ型塗料の硬化塗膜は、耐候性および仕上り外観が優れ、しかも耐酸性も良好であるが、耐汚染性に劣り、付着した汚染物質を痕跡なく除去することが困難であるという課題を有していることが判明した。

【0003】自動車外板の上塗装膜には、汚染物質(例えば、鳥糞、花粉、虫の死骸など)、鉄粉、砂泥、排気スス(カーボン、パラフィンなど)が付着したり、浸み込んだり、めり込んだりして汚染しやすい。例えば、塗膜に付着した鳥糞は乾燥固化の際に凝縮するが、それに伴って塗膜面も縮んでその部分の光沢や鮮映性などの外観が低下し、また、花粉や虫の死骸などは雨などで濡れるとたんばく質やアミノ酸などが溶出し、これが塗膜に浸み込んで汚染源になる可能性がある。また、鉄粉、砂泥、排気ススなどは塗膜に付着またはめり込んだりして

汚染源になる。

【0004】一方、自動車外板部は屋外放置すると、太陽熱により60℃以上になることがあり、かかる高温では上塗装膜が軟化して、これらの汚染がさらに促進されやすくなる。

【0005】このようにして塗膜が汚染されると、単に拭き取ったりまたは洗剤やワックスなどを使用しても除去することができず、美観性を損ねることになる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、自動車用上塗装料として用いられている従来の有機溶剤系塗料（例えば、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料、酸エポキシ型塗料など）と比較して、耐候性、仕上り外観、耐酸性などが同等またはそれ以上であり、しかも耐汚染性が良好な塗膜を形成することのできる新規な有機溶剤系塗料を開発することである。

【0007】本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意研究を行った結果、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、(B) 数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～150mgKOH/g およびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、

(C) 加水分解性アルコキシシリル基含有化合物、および(D) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含んでなり、

(A) 成分のエポキシ基対(B) 成分のエポキシ基のモル比が1:1～0.05である熱硬化性有機溶剤系塗料によって形成される硬化塗膜は、60℃以上の高温に晒されても軟化することがなく、汚染物質が浸み込んだりめり込んだりすることがなく、汚染物質が付着しても雨水などで容易に除去することができ、耐汚染性が極めて優れており、しかも耐候性、仕上り外観、耐酸性などにも優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0008】かくして、本発明は、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、(B) 数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～150mgKOH/g およびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 加水分解性アルコキシシリル基含有化合物、および(D) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含んでなり、(A) 成分のエポキシ基対(B) 成分のエポキシ基のモル比が1:1～0.05であることを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料を提供するものである。

【0009】本発明は、また、着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装するにあたり、該クリアー塗料として上記の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法を提供するものである。

【0010】本発明はさらに、着色塗料、第1クリアー塗料および第2クリアー塗料を順次塗装するにあたり、該第2クリアー塗料として上記の熱硬化性有機溶剤系塗

料を使用することを特徴とする塗装法を提供するものである。

【0011】本発明はさらにまた、第1着色塗料、第2着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装するにあたり、クリアー塗料として上記の熱硬化性有機溶剤系塗料を使用することを特徴とする塗装法を提供するものである。

【0012】以下、本発明の塗料および塗装法についてさらに詳細に説明する。

【0013】本発明の塗料は、(A) 1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物、(B) 数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～150mgKOH/g およびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂、(C) 加水分解性アルコキシシリル基含有化合物、および(D) 熱潜在性カチオン重合性触媒を含んでなり、(A) 成分のエポキシ基対(B) 成分のエポキシ基のモル比が1:1～0.05であることを特徴とする熱硬化性有機溶剤系塗料である。

【0014】本発明の塗料において、その組成をさらに調整することにより、ツーコン硬度(20℃)が15以上、好ましくは17～25であり、かつ動的弾性率E' (周波数110Hz)の150～200℃の範囲内での最小値が1.0×10⁹ dynes/cm² 以上、好ましくは3.0×10⁹ dynes/cm² 以上である硬質の塗膜を得ることも可能である。

【0015】「ツーコン硬度(20℃)」は、塗料をガラス板に硬化塗膜で30μmになるように塗装し、所定の条件、例えば140℃で30分加熱硬化させた塗膜を、20℃において、American Chain & Cable Company製のTUKON microhardness testerにて測定したときの値であり、その数値が大きいほど硬質であることを意味する。従来の熱硬化性塗料によって形成される硬化塗膜のツーコン硬度は通常5～10であり、本発明の塗料は、それよりもはるかに硬質の硬化塗膜を形成することができる。

【0016】また、「硬化塗膜の動的弾性率E' (周波数110Hz)」は、塗料をブリキ板に硬化膜厚が45μmになるように塗装し、140℃で30分加熱し硬化させた後、塗膜を剥離し、該塗膜の動的弾性率E' を、自動動的粘弾性測定器「東洋ボールドウイン社製、モデルレオバイブロンDDV-II-EA」を用い、周波数110Hzにて測定したときの値であり、動的弾性E' は150～200℃で測定し、この温度範囲内における最小値を決定する。

【0017】本発明の塗料についてさらに具体的に説明する。

【0018】(A) 成分：1分子中に脂環式エポキシ基を2個以上有する数平均分子量が2,000未満の化合物である。ここで「脂環式エポキシ基」は、脂環式炭化水素の環を構成する2個の隣接炭素原子と1個の酸素原

10

20

30

40

50

子により形成されるオキシラン環（2個の炭素原子と1個の酸素原子とで構成される3員環）であり、上記の脂環式炭化水素は、通常3～12個、好ましくは5～6個の環炭素原子を有することができる。

【0019】(A)成分は、かかる脂環式エポキシ基を1分子中に2個以上、好ましくは2～3個有し、かつ数平均分子量が2,000未満、好ましくは100～1,500の化合物である。また、(A)成分は、一般に50～500、特に100～300のエポキシ当量を有することが好ましい。

【0020】かかる(A)成分としては、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、ビス(4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スビロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシービス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレートなどが挙げられる。

【0021】(B)成分：数平均分子量が2,000～50,000、水酸基価が10～150mgKOH/gおよびエポキシ当量が220以下であるエポキシ基含有アクリル樹脂である。

【0022】(B)成分のアクリル樹脂が有する「エポキシ基」としては、上記脂環式エポキシ基およびグリシジル(メタ)アクリレートに由来するエポキシ基が特に好適であるが、その他に、脂環式炭化水素の環を構成する1個の炭素原子とオキシラン環を構成する1個の炭素原子が共通しているスビロ型のエポキシ基なども含まれる。

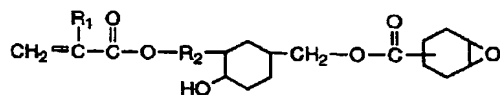
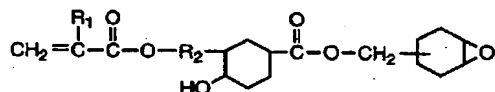
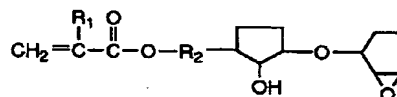
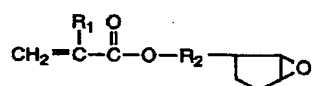
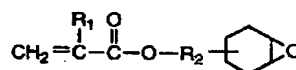
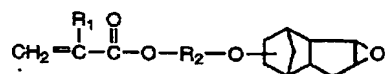
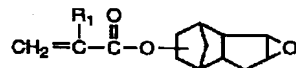
【0023】かかる(B)成分は、例えばエポキシ基含有重合性モノマー(B-1)、水酸基含有重合性モノマー(B-2)およびアクリル系重合性モノマー(B-3)を必須成分とし、さらに必要に応じて他の重合性モノ

マー(B-4)を使用し、共重合することにより得られる。

【0024】エポキシ基含有重合性モノマー(B-1)は、1分子中にエポキシ基および重合性不飽和二重結合をそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であり、具体的には例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、2-(1,2-エポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン-5(6)-イル)オキシエチル(メタ)アクリレート、5,6-エポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン-2-イル(メタ)アクリレート、1,2-エポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン-5-イル(メタ)アクリレート、2,3-エポキシシクロペンチニル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル化ポリカプロラク톤の(メタ)アクリレート、アクリル酸またはメタクリル酸と前記(A)成分との等当量反応生成物、下記一般式で示される化合物などが挙げられる。

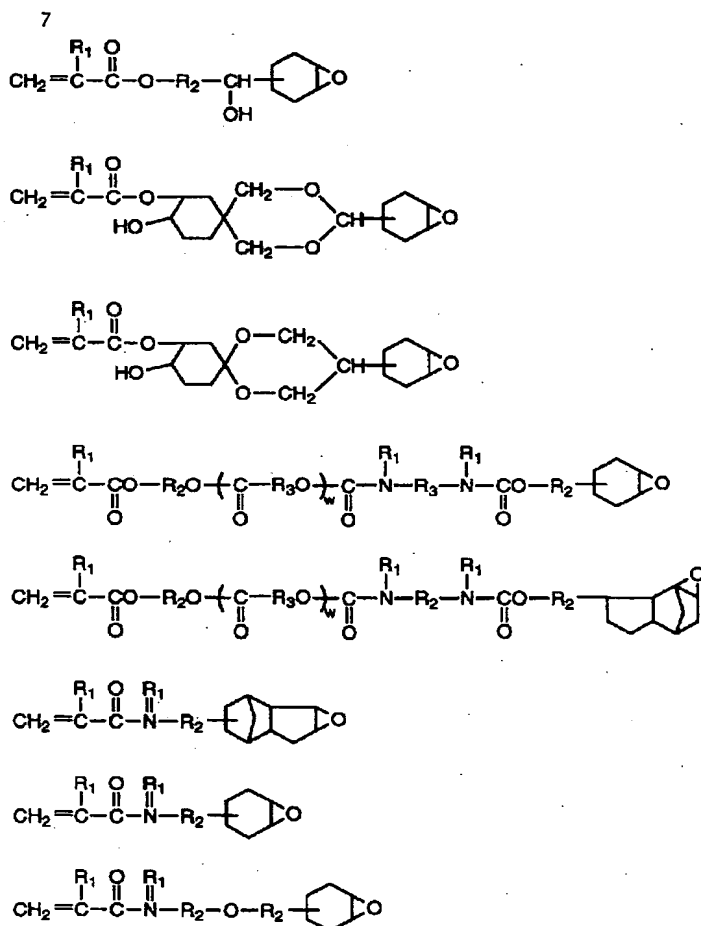
【0025】

【化1】



【0026】

【化2】



【0027】上記式中、 R_1 は同一もしくは異なって水酸原子またはメチル基を示し、 R_2 は同一もしくは異なって C_{1-10} の炭化水素基を示し、 R_3 は同一もしくは異なって C_{1-10} の炭化水素基を示し、 W は0~10の整数を示す。

【0028】水酸基含有重合性モノマー（B-2）は、1分子中に水酸基および重合性不飽和二重結合をそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であり、具体的には例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸と炭素数2~10の2価アルコール（グリコール）とのモノエステル化物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリエーテルポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル化物；などが挙げられる。

【0029】アクリル系重合性モノマー（B-3）には、アクリル酸またはメタクリル酸と炭素数1~24の1価脂肪族または脂環式アルコールとのエステル化物が包含され、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシ

ル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられ、これらモノマーはそれぞれ単独で使用することができまたは2種以上併用することができる。

【0030】他の重合性モノマー（B-4）は、1分子中に1個もしくはそれ以上の重合性不飽和二重結合を有する化合物であり、具体的には下記のモノマーを例示することができる。

【0031】i) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシ基含有重合性モノマー、

ii) N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、

iii) エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのビニルエーテル、

iv) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピロリドンなど。

【0032】(B)成分は、上記のモノマー(B-1)、(B-2)および(B-3)を必須成分とし、さらに必要に応じて(B-4)を使用し、例えば、ラジカル重合触媒の存在下に通常の方法により溶液重合することによって調製することができる。

【0033】これらの各モノマーの構成比率は、水酸基価が10~150mgKOH/g、好ましくは20~120mgKOH/g、エポキシ当量が220以下、好ましくは100~220の範囲内になるように選択することができる。

【0034】また、生成する(B)成分は数平均分子量は2,000~50,000、特に3,000~20,000の範囲内にあることが好ましい。

【0035】本発明の塗料において、(A)成分と(B)成分とは、該両成分中のエポキシ基のモル比が(A)成分:(B)成分=1:1~0.05、好ましくは1:0.8~0.2の範囲内となるようにして配合することができる。

【0036】C成分:加水分解性アルコキシシリル基含有化合物

この(C)成分を配合することにより、本発明の塗料の硬化塗面が親水性となり、塗面に付着した汚染物質が雨水などによって容易に洗い流され、ワイピングすることなしに汚染を除去でき、しかも長期にわたって汚れにくい、いわゆる洗車フリーの塗膜を形成することができる。

【0037】(C)成分として、例えば、下記のものが挙げられる。

【0038】(C-1):テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの縮合度が2~10の低縮合物。

【0039】(C-2):メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基から選ばれる少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物(a)100重量部とテトラアルコキシシラン化合物(b)20~2,000重量部とのシラン混合物の部分加水分解縮合物。

【0040】(C-3):(1)一般式 $R_1R_2SiZ_2$

(式中、 R_1 はエポキシ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基の有機官能基を示し、 R_2 は炭素数1~3のアルキル基を示し、 Z は加水分解性基またはシロキサン結合により他のケイ素原子と結合している残基を示す)で表されるケイ素構造単位としてのD単位および/または

一般式 R_1SiZ_3

(式中、 R_1 および Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのT1単位を5~80モル%以上含有し、

(2)一般式 R_2SiZ_3

(式中、 R_2 および Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのT2単位を0.1~30モル%含有し、

(3)一般式 SiZ_4

(式中、 Z は上記と同様の意味を示す)で表されるケイ素構造単位としてのQ単位を10~94.9モル%含有し、ただし、T2単位およびQ単位の合計量が、20~95モル%である平均重合度が3~100の1分子中に有機官能基および加水分解性基を有するシリコン化合物。

【0041】(C)成分としては、これらの(C-1)、(C-2)および(C-3)成分から選ばれた1種もしくは2種以上が使用できる。

【0042】本発明の塗料で用いる(C-1)成分は、テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの縮合度が2~10の低縮合物であり、テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの単独低縮合物のものであってもこれらの組合わさった共低縮合物であってもよい。ケイ素に結合するアルコキシル基が炭素数3個以上になると(A)成分および(B)成分との相溶性がよくなるためシリケート成分が塗膜表面に分離し難くなって親水性を発揮することができなくなる。上記低縮合物の縮合度が2未満になると耐汚れ性が悪くなり、一方、10を超えるとシリケート成分の粘度が高くなるので塗膜表面に分離し難くなって耐汚れ性が悪くなる。

【0043】本発明の塗料(C-1)成分の配合割合は、(A)および(B)成分の合計樹脂固型分100重量部に対して、約0.1~50重量部、特に約1~20重量部の範囲が好ましい。シリケート低縮合物の配合割合が、約0.1重量部を下回ると塗膜の耐汚染性が劣る傾向にあり、一方、約50重量部を上回るとワレ、光沢低下等の欠陥を生じる恐れがあるので好ましくない。

【0044】該(C-1)成分を配合した本発明の塗料により形成された硬化塗膜は屋外等に暴露された際に酸性雨などの酸成分と接触することによってその塗膜表面は水に対する接触角が徐々に低下し、塗膜表面に付着した汚染物質が洗い流し出されやすくなり、その結果、塗膜表面の汚れを防止することができる。

【0045】また、上記塗膜を屋外等に晒す前に予め酸で処理(例えばpH6以下の酸性水溶液に約5~98℃)することができる。酸で処理することにより初期の段階から塗膜表面の汚れを防止することができる。

【0046】(C-2)成分は、メルカプト基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基から選ばれ

る、少なくとも1種の有機官能基を含有するアルコキシシラン化合物およびテトラアルコキシシラン化合物の混合物を、部分共加水分解縮合させることにより得られる。

【0047】出発原料となる有機官能基含有アルコキシシラン化合物としては、有機官能基が、直接ケイ素原子に結合していても、また、炭素数1~10の2価の炭化水素基を介してケイ素原子に結合していてもかまわない。また、ケイ素に結合するアルコキシ基は2個および3個のものが好ましい。該化合物としては、従来から公知のものを使用することができ、具体的には以下のものを例示することができる。

【0048】メルカプト基含有アルコキシシラン化合物：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、β-メルカプトメチルフェニルエチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、6-メルカプトヘキシルトリメトキシシラン、10-メルカプトデシルトリメトキシシラン等
エポキシ基含有アルコキシシラン化合物：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシラン等

(メタ)アクリロイル基含有アルコキシシラン化合物：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシメチルトリメトキシシラン等

ビニル基含有アルコキシシラン化合物：ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、9-デセニルトリメ

トキシシラン、スチリルトリメトキシシラン等

これらの有機官能基アルコキシシラン化合物は、単独で使用してもよく、また複数種を混合して使用してもよい。

【0049】これらの化合物の中でも、耐汚れ性、耐久性等の塗膜性能が優れることからメルカプト基含有アルコキシシラン、エポキシ基含有アルコキシシランを使用することが好ましい。

【0050】上記有機官能基は、塗料中の(A)、(B)成分との間に化学反応により化学結合を形成する、極性構造により水素結合を形成するあるいは親和性に基づく相互作用などにより(C-2)成分が塗膜から脱離するのを防止するように機能するものである。

【0051】もう一方の出発原料であるテトラアルコキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランのものを挙げるができる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。これらの中でもアルコキシシラン基が容易に加水分解してシラノール基を生成し、耐汚れ性に優れた塗膜を形成することから、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランを使用することが、特に好ましい。

【0052】有機官能基含有アルコキシシラン化合物とテトラアルコキシシラン化合物との配合は、前者100重量部に対して、後者は20~2,000重量部の範囲内で使用するのが好ましい。20重量部未満では、この共加水分解縮合物の親水性が低下する結果、目的の耐汚れ性、耐酸性などが劣り好ましくない。また、2,000重量部を超えると、有機樹脂との親和性、反応性が乏しくなり、塗膜中に本シリコン化合物を固定する能力が不足し、加水分解後塗膜から脱落しやすくなるため好ましくない。さらに、50~1,000重量部の範囲内が、特に好ましい。(C-2)成分は、平均重合度3~100の範囲であることが好ましい。重合度が3未満では、揮発したり、塗膜表面に十分な親水性を付与できなかったり、あるいは塗膜中から溶出しやすくなるので好ましくない。一方、重合度が100を超えると、本シリコンは塗膜中で分散が悪く、均一な塗膜の形成が難しくなるため好ましくない。さらに、重合度は5~80の範囲内にあることが好ましい。

【0053】(C-2)成分の製造方法は、従来から公知の方法に基づき、例えば、加水分解触媒存在下、上記有機官能基含有アルコキシシラン化合物およびテトラアルコキシシラン化合物の混合物中に、水を加え部分共加水分解縮合反応を行うことにより得ることができる。

【0054】部分共加水分解縮合において、部分共加水分解の程度は、例えば、全く加水分解されない場合は平均重合度が0であり、100%加水分解された場合には重合度が上がりすぎてゲル化するようにその重合度と密

接な関係があり、本発明で使用する(C-2)成分においては平均重合度3~100に調整される。

【0055】使用される加水分解縮合触媒としては、従来から公知の種々のものを使用することができる。具体例としては、例えば、酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン酸などの有機酸類；塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無機酸類；トリエチルアミンなどの塩基性化合物類；テトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属塩類；KF、NH₄Fなどの含F化合物類などを挙げることができる。上記触媒は単独で使用するもよく、あるいは複数種を併用してもよい。触媒の使用量は、0.001~1モル%の範囲が好ましい。

【0056】これらの触媒の中でも含F化合物は、反応活性に富むシラノール基の縮合を促進する機能に優れているため、シラノール基を少量しか含有しない物を合成するのに適しており、これにより塗料貯蔵安定性が良好となることから特にそのものを使用することが好ましい。

【0057】部分共加水分解縮合反応を実施するに際して、必要に応じて有機溶剤を使用してもよい。使用可能な有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；トルエンなどの芳香族類などを例示することができる。特にメタノール、エタノール、アセトンなどの有機溶剤が好ましい。

【0058】部分共加水分解縮合反応に使用する水量は、希望する重合度により決定する。過剰に添加すると、アルコキシ基が破壊され、最終的にゲル化に至るため厳密に決定する必要がある。特に、触媒に含F化合物を使用する場合、含F化合物が完全に加水分解縮合を進行させる能力があるため、添加する水量により重合度が決定でき、任意の分子量の設定が可能となるので好ましい。すなわち、平均重合度Mの目的物を調製するためには、Mモルのアルコキシシラン化合物に対して(M-1)モルの水を使用すればよい。その他の触媒の場合、これより若干増量する必要がある。

【0059】部分共加水分解縮合反応は、室温あるいは150℃以下の温度範囲で行うことができる。室温未満では反応の進行が遅くなり実用的でなく、また150℃を超えるとエポキシ基などの有機置換基の熱分解が起こるため好ましくない。

【0060】本発明の塗料において、(C-2)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部あたり0.1~50重量部、好ましくは1.0~20重量部の範囲が好ましい。配合割合が0.1重量部未満であると、塗膜の耐汚れ性が十分得られず、一方、50重量部を超えると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性などが悪くなるので好ましくない。

【0061】本発明の塗料で使用する(C-3)成分の一般式(1)~(3)における加水分解性基(Z)は、従来から公知のもの、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロペノキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基などを挙げることができる。これらの加水分解性基は、1種もしくは2種以上組合わさって含有することができる。メトキシ基およびエトキシ基は、塗料の保存安定性がよく、また、加水分解性が優れるため早期に耐汚れ性が発揮できるので、特に好ましい。(C-3)成分の一般式(1)~(3)のR₂で表されるアルキル基は、炭素数が1~3であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。この中でもメチル基は疎水性が最も少ないため、耐汚れ性に優れた効果を発揮する。(C-3)成分の一般式(1)ケイ素構造単位における有機官能基(R₁)は、(A)成分および(B)成分との間に化学反応により化合結合を形成する、極性構造により水素結合を形成するあるいは親和性に基づく相互作用などにより、(C-3)成分が本発明の塗料で形成された硬化塗膜からの脱離を防止するように機能するものである。該有機官能基は直接ケイ素に結合していても、また、有機置換基を介してケイ素に結合していてもかまわない。

【0062】該有機官能基(R₁)としては、例えばγ-グリシドキシプロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチル基、5,6-エポキシヘキシル基、9,10-エポキシデシル基などのエポキシ基；γ-メルカプトプロピル基、β-(メルカプトメチルフェニル)エチル基、6-メルカプトヘキシル基、10-メルカプトデシル基、メルカプトメチル基などのメルカプト基；γ-メタアクリロキシプロピル基、γ-メタアクリロキシメチル基、γ-アクリロキシプロピル基、γ-アクリロキシメチル基などの(メタ)アクリロイル基；ならびにビニル基などを挙げることができる。これらの有機官能基(R₁)は、1種もしくは2種以上組合わさって、含有することができる。

【0063】これらの有機官能基を含有するケイ素構造単位は、加水分解縮合反応によりシロキサン結合を形成しうる加水分解性基を2個(D単位)、または3個(T1単位)含有するものを使用することができる。

【0064】これらの有機官能基(R₁)を含有するケイ素構造単位は、含有量が(C-3)成分中の全ケイ素原子に対して5~80モル%の範囲である。含有量が5モル%未満では、(C-3)成分を塗膜中に固定する能力が不足し、(C-3)成分が塗膜中から溶出しやすくなるため好ましくない。一方、含有量が80モル%を超えると、(C-3)成分の親水性が不足し、良好な耐汚れ性が得られなくなるため好ましくない。特に好ましい含有量は、10~50モル%の範囲である。

【0065】(C-3)において、(2)の一般式R₂SiZ₃で表されるケイ素構造単位(T₂単位)は最終

的にはシラノール基を形成するか、または他のケイ素原子と縮合してシロキサン結合を形成しうる加水分解性基を3個含有するものであり、塗膜の親水性をあまり低下させずに柔軟性、可撓性が付与できる単位である。この単位を含有しない場合には、塗膜の部分的な架橋が高密度となり、塗膜にクラックが発生するといった欠点がある。

【0066】ケイ素構造単位としてのT2は、含有量が(C-3)中に0.1~30モル% (対全ケイ素原子) の範囲である。含有量が0.1モル%未満では、塗膜に可撓性が付与されず、クラック等が発生し良好な塗膜が得られないため好ましくない。また、含有量が30モル%を超えると、可撓性は十分付与されるものの、疎水性が強くなりすぎるために親水性が不足し、耐汚れ性が劣るため好ましくない。さらに、T2単位の含有量は、1~25モル%の範囲が好ましい。

【0067】(C-3)において、一般式SiZ₄で表されるケイ素構造単位(Q単位)は、最終的にはシラノール基を形成するかまたは他のケイ素原子と縮合してシロキサン結合を形成しうる加水分解性基を4個含有するものであり、塗膜に親水性が付与できる単位である。

【0068】このQ単位は、含有量が(C-3)中に10~94.9モル% (対全ケイ素原子) の範囲である。含有量が10モル%未満では、親水性が不十分となるため良好な耐汚れ性、耐酸性および耐アルカリ性などが得られなくなるため好ましくない。一方、含有量が94.9モル%を超えると親水性は十分付与されるものの、親水性が大きくなり塗膜中からシリコン化合物が脱落しやすくなり、経時で特性が低下するので好ましくない。さらに、Q単位の含有量は、25~90モル%の範囲が好ましい。

【0069】また(C-3)において、T2単位、およびQ単位の合計含有量は、有機官能基含有ケイ素構造単位の含有量を除いた量であり、20~95モル%の範囲である。

【0070】(C-3)の重合度は、3~100の範囲である。重合度が3未満では、塗膜の硬化過程中に該(C-3)が塗膜から揮発したり、塗膜表面に十分な親水性が付与できなかったり、および塗膜中から溶出しやすくなったりして耐汚れ性、耐久性に優れた塗膜が形成できない。また、重合度が100を超えると、(C-3)は塗膜中で分散が悪く、均一な塗膜の形成が難しくなるため仕上り性、耐汚れ性、耐久性などが劣る。さらに、重合度は5~80の範囲が好ましい。

【0071】(C-3)は、上記条件を満たすものならば、従来から公知の種々の方法によって製造することができる。具体的には以下の例を挙げることができるが、以下に記載の方法に限定されるものではない。

【0072】(イ) シランカップリング剤〔(1)単位を有する成分、以下、同じ意味を示す〕、アルキル3官

能性シラン〔(2)単位を有する成分、(T2単位)以下、同じ意味を示す〕、及び4官能性シラン〔(3)単位を有する成分、(Q単位)以下、同じ意味を示す〕を加水分解縮合触媒の存在下に、部分共加水分解縮合する。

【0073】(ロ) アルキル3官能性シランと4官能性シランとを部分共加水分解して得たオリゴマーあるいはレジンに、シランカップリング剤あるいは予備加水分解物を反応させる。

10 【0074】(ハ) シランカップリング剤とアルキル3官能性シランとの共加水分解物に、4官能性シランまたはこれを予備部分加水分解したものを反応させる。

【0075】これらの方法の中で、(イ)の原料シラン化合物を部分共加水分解縮合する方法が、有機官能基、T単位およびQ単位を(C-3)中に均一に導入することが可能で、耐汚れ性、耐酸性、耐アルカリ性などの塗膜性能およびその耐久性能面での向上および塗膜のクラック防止が容易に両立できるようになるため、特に好ましい。

20 【0076】部分共加水分解縮合において、部分共加水分解の程度は、例えば、全く加水分解させない場合は平均重合度が0であり、また、100%加水分解させた場合には重合度が上がりすぎてゲル化するようにその重合度と密接な関係があり、本発明で使用する(C-3)においては平均重合度3~100に調整される。

30 【0077】出発原料となるシランカップリング剤、アルキル3官能性シラン、および4官能性シランは、置換基および加水分解性基が上記条件を満たせば、従来から公知のものを使用することができる。また、シランカップリング剤は、3官能性(T1単位)のもの、2官能性(D単位)のものいずれも使用できる。

【0078】(C-3)の製造には、前記した(C-2)と同様の方法(必要に応じて前記溶媒で希釈した後、前記加水分解触媒および水を前記の範囲で配合し、室温あるいは150℃以下の温度範囲で部分共加水分解縮合反応を行う)で行うことができる。

【0079】(C-3)の配合割合は、(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部あたり0.1~50重量部、好ましくは1.0~20重量部の範囲が望ましい。配合割合が0.1重量部未満であると、塗膜の耐汚れ性、耐酸性、耐アルカリ性、および耐水性などの性能が低下し、一方、50重量部を超えると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性などが悪くなるので好ましくない。

【0080】(D)成分: 熱潜在性カチオン重合性触媒 本発明の塗料は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分に加え、さらに(D)カチオン重合性触媒を含有する。カチオン重合性触媒(D)は、常温では不活性であるが、加熱して臨界温度に達すると開裂してカチオンを発生し、カチオン重合を開始させる化合物であっ

て、例えば、 SbF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- などを陰イオン成分とする窒素、イオウ、リンまたはヨードのオニウム塩を包含する。具体的には、以下に例示する化合物が好適である。

【0081】i) 4級アンモニウム塩型化合物：

例えば、N、N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウム六フッ化アンチモン、N、N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウム四フッ化ホウ素、N、N-ジメチル-N-ベンジルビリジニウム六フッ化アンチモン、N、N-ジエチル-N-ベンジルビリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸、N、N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)ビリジニウム六フッ化アンチモン、N、N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)ビリジニウム六フッ化アンチモン、N、N-ジエチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウム六フッ化アンチモン、N、N-ジメチル-N-(4-メトキシベンジル)トリイジニウム六フッ化アンチモンなど、

ii) スルホニウム塩型化合物：

例えば、トリフェニルスルホニウム四フッ化ホウ素、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン、トリフェニルスルホニウム六フッ化ヒ素、アデカCP-66（旭電化工業製）、アデカCP-77（旭電化工業製）、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素、ジフェニル(4-フェニルチオフェニル)スルホニウム六フッ化ヒ素など、

iii) ホスホニウム塩型化合物：

例えば、エチルトリフェニルホスホニウム六フッ化アンチモン、テトラブチルホスホニウム六フッ化アンチモンなど、

iv) ヨードニウム塩型化合物：

例えば、ジフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-クロロフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-4-ブロムフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素、ジ-p-トリルヨードニウム六フッ化ヒ素、フェニル(4-メトキシフェニル)ヨードニウム六フッ化ヒ素など。

【0082】これらのカチオン重合性触媒(D)は、臨界温度(例えば、約100~180℃、好ましくは約120~160℃)で10~40分程度加熱すると開裂してカチオンを発生し、(A)成分の脂環式エポキシ基および(B)成分の水酸基、エポキシ基の相互間でのカチオン重合を開始させ、該両成分が架橋反応し三次元的に硬化するのを促進する機能を有する。

【0083】カチオン重合性触媒(D)の配合量は特に制限されないが、一般には、上記(A)成分と(B)成分との合計固形分100重量部あたり、0.05~10重量部、特に0.5~5重量部が適している。

【0084】本発明の熱硬化性有機溶剤系塗料は、以上に述べた(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を有機溶剤に溶解または分散することにより調製することができる。有機溶剤として、例えば、トル

エン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸カルビノール、酢酸メトキシブチル、セロソルブ、酢酸セロソルブなどが挙げられるが、これらのみ制限されるものではない。

【0085】本発明の塗料には、使用目的に応じて、上記成分に加え、さらに着色顔料、干渉顔料、メタリック顔料、体質顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、流動調整剤、はじき防止剤などの通常の塗料用添加剤を必要に応じて配合することができる。

【0086】本発明の塗料によって形成された硬化塗膜は、屋外に暴露した場合、雨などの作用により水接触角は徐々に低下するが、暴露前の塗膜の表面を酸性処理(2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し乾燥を行った)後の水接触角を測定することにより、暴露塗膜の最終到達水接触角を予測することができる。

【0087】本発明の塗料は、形成させた塗膜の表面を酸性処理(2.5重量%硫酸水に20℃で24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し乾燥を行った)し、その塗膜表面が水に対する接触角で、好ましくは10~70の範囲に入ることが好ましい。接触角が70度を上回ると耐汚れ性が低下するので好ましくなく、接触角が10度を下回ると塗膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性等が低下するので好ましくない。

【0088】本発明の塗料は、通常、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料または光干渉模様塗料として使用することができるが、耐汚染性に優れた塗膜を形成するので、最上層部の透明塗膜を形成するクリアー塗料として使用することが最も好ましい。

【0089】具体的には例えば、着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装する上塗り2コート仕上げにおいて、該クリアー塗料として本発明の塗料を使用することができ(以下、塗装法Aという)また、着色塗料、第1クリアー塗料および第2クリアー塗料を順次塗装する上塗り3コート仕上げにおいて、該第2クリアー塗料として本発明の塗料を使用することができ(以下、塗装法Bという)。

【0090】さらに、第1着色塗料、第2着色塗料およびクリアー塗料を順次塗装するにあたり、クリアー塗料として、本発明の塗料を使用する塗装法も挙げられる(塗装法C)。

【0091】塗装法Aで使用される着色塗料としては、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料が包含され、樹脂成分、着色顔料および溶剤を主成分とする既知の熱硬化性塗料が適している。

【0092】具体的には、該樹脂成分は、架橋性官能基(例えば、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシラン基など)を有するアクリル樹脂、ビニル樹

脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれる1種もしくはそれ以上の基体樹脂と、これらを架橋硬化させるためのアルキルエーテル化したメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、ブロックされていてよいポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物などから選ばれる1種もしくはそれ以上の架橋剤成分とからなり、該両成分の合計重量を基準に基体樹脂は50～90%、架橋剤成分は50～10%の比率で併用することが好ましい。

【0093】該着色顔料には、ソリッドカラー顔料、メタリック顔料および光干渉模様顔料が包含され、これらはそれぞれ単独もしくは2種以上組合わせて使用することができる。また、溶剤としては有機溶剤系が適しているが、水系であっても差し支えない。

【0094】塗装法Aは、例えば、自動車用の金属製もしくはプラスチック製材料のような被塗物に直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料や中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させた後、上記着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、本発明の塗料からなるクリアー塗料を同様の方法で膜厚が硬化塗膜で約20～約70 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させることによって行う、2コート1ベイク方式（2C1B）または2コート2ベイク方式（2C2B）が適している。塗装法Bで用いる着色塗料としては、上記塗装法Aで説明した着色塗料から選ばれる塗料を使用することができる。また、第1クリアー塗料は透明塗膜形成用塗料であり、上記着色塗料から着色顔料のほとんどもしくはすべてを除去してなる塗料、本発明の塗装法などを使用することができる。そして、第2クリアー塗料として本発明の塗料を使用する。塗装法Bは、具体的には、例えば、自動車用の金属製もしくはプラスチック製材料のような被塗物に直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料や中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させてから、上記着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、該塗面に第1クリアー塗料を同様の方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置した後、第2クリアー塗料として本発明の塗料を同様の方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約5

0 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させることによって行う、3コート1ベイク方式（3C1B）または3コート2ベイク方式（3C2B）または3コート3ベイク方式（3C3B）が適している。

【0095】塗装法Cで使用する第1着色塗料としては、上記塗装法Aで説明した着色塗料から選ばれるソリッドカラー塗料やメタリック塗料が使用することができ、特にこのなかで、素地を隠蔽できる塗料が好ましい。また、第2着色塗料としては、上記塗装法Aの着色塗料として例示したソリッドカラー塗料、メタリック塗料および光干渉模様塗料のうち、素地（つまり第1着色塗料塗面）を透視できる程度の隠蔽性を有する着色透明塗膜を形成する塗料を使用することができ、そして、第2クリアー塗料として本発明塗料を使用する。塗装法Cは、具体的には、例えば、自動車用の金属製もしくはプラスチック製材料のような被塗物に直接またはカチオン電着塗料などの下塗塗料や中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させてから、上記第1着色塗料をエアレススプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置してから、該塗面に第2着色塗料を同様の方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させてから、または硬化させずに室温で数分間放置させてから、クリアー塗料である本発明の塗料を同様の方法で膜厚が硬化塗膜で約10～約50 μm になるように塗装し、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分間加熱して架橋硬化させることによって行う、3コート1ベイク方式（3C1B）、3コート2ベイク方式（3C2B）または3コート3ベイク方式（3C3B）が適している。

【0096】

【発明の効果】

（1）本発明の塗料により形成される硬化塗膜は、水酸基含有アクリル樹脂とメラミン樹脂とを主成分とする有機溶剤系塗料に比べ、耐候性および仕上り外観などは同等もしくはそれ以上で、しかも耐酸性が顕著に優れている。

【0097】（2）本発明の塗料により形成される硬化塗膜の耐酸性、耐候性および仕上り外観は、カルボキシル基含有樹脂とエポキシ基含有樹脂とを主成分とする酸エポキシ型塗料に比べて同様以上であり、しかも耐汚染性が顕著に優れている。

【0098】（3）本発明の塗料により形成される硬化塗膜は、ツーコン硬度（20℃）が15以上であり、か

動的弾性率 E' （周波数110Hz）の150～200℃の範囲内の最小値が 1.0×10^9 dynes/cm²以上にする事は可能であり、該塗膜は60℃以上の高温に晒されても軟化することはほとんどない。

【0099】（4）本発明の塗料により形成される硬化塗膜は超硬質であるため、鳥糞、花粉、虫の死骸、排気ススなどの汚染性物質が付着しても、塗膜内部に浸み込むことがほとんどなく容易に拭き取ることができ、その部分の光沢や鮮映性などが低下することがない。

【0100】（5）本発明の塗料による硬化塗膜は超硬質であるため、鉄粉、砂泥などが塗膜に付着またはめり込んだりすることがない。

【0101】（6）（C）成分を配合することにより、本発明の塗料の硬化塗面が親水性となり、塗面に付着した汚染物質が雨水などによって容易に洗い流され、ワイピングすることなしに汚染を除去でき、しかも長期にわたって汚れにくい、いわゆる洗車フリーの塗膜を形成することができた。

【0102】したがって、本発明の塗料は、特に自動車車体最外層の仕上げ用塗料として極めて有用である。

【0103】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。部および％は重量に基づく。

【0104】試料の調製

（A）成分

A-1：実施例用

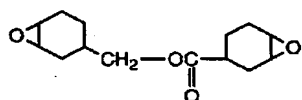
「CEL-2021P」（ダイセル化学工業（株）製、商品名）

エポキシ当量130、理論分子量252

構造式

【0105】

【化3】



【0106】A-2：実施例用

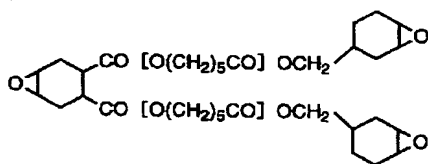
「エポリドGT302」（ダイセル化学工業（株）製、商品名）

エポキシ当量240、理論分子量634

構造式

【0107】

【化4】



【0108】（B）成分

B-1：実施例用

グリシジルメタクリレート650部、ヒドロキシエチルアクリレート116部、n-ブチルアクリレート100部およびn-ブチルメタクリレート134部を常法により溶液重合してなる、エポキシ当量218、水酸基価56および数平均分子量10,000のアクリル樹脂。

【0109】B-2：実施例用

3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート650部、ヒドロキシエチルメタクリレート65部およびn-ブチルアクリレート85部を常法により溶液重合してなる、エポキシ当量216、水酸基価28および数平均分子量3,000のアクリル樹脂。

【0110】（C）成分

C-1：エポキシ官能基およびアルコキシ基含有シリコン化合物の調製：温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた2,000mlの反応容器に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（b）236g（1.00mol）、テトラメトキシシラン152g（1.00mol）、メタノール320g（10mol）とKF0.06g（0.001mol）仕込み攪拌下室温で水28.8g（1.60mol）ゆっくり滴下した。滴下終了後室温で3時間攪拌した後、メタノール還溜下2時間加熱攪拌した。この後、低沸分を減圧留去、濾過することにより無色透明液体を266g得た。

【0111】このようにして得た物質をGPC測定した結果、平均重合度は5.3（設定重合度=5.0）であり、ほぼ設定どおりであった。

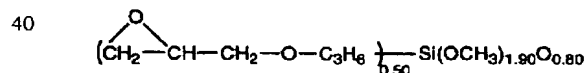
【0112】また、塩酸によるエポキシ開環法でエポキシ当量を測定したところ、319g/mol（設定値314g/mol）であり、エポキシ基は所定量導入されているのが確認された。アルコキシ基量をアルカリクラッキング法で定量したところ、36.8重量％（設定値37.4重量％）であり、アルコキシ基も設定どおりに残存していることが確認された。

【0113】また、¹H-NMRの測定結果から、得られた物質の構造は、設定どおり以下の構造であった。

【0114】平均組成式：

【0115】

【化5】



【0116】このようにして得たシリコン化合物を化合物A2-1とする。

【0117】C-2：エチルシリケート40

C-2：エチルシリケート48

エチルシリケート40およびエチルシリケート48はそれぞれコロコート（株）社製の商品名でテトラエトキシシリケートの縮合度2～10の低縮合物を示す。（D）

50 成分

D-1:「サンエイDS1-100」(三新化学(株)製、商品名)
ベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

D-2: N- α , α -ジメチルベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート

実施例1~4

上記成分を混合して塗料組成物を調製した。これらの配合比率を後記表1に示す。

【0118】表1において、

1) 各成分の配合量は固形分量である。

【0119】2) 平均EP当量は(A)成分と(B)成分との合計平均エポキシ当量である。

【0120】3) B/Aモル比は(A)成分のエポキシ基と(B)成分のエポキシ基のモル比である。

【0121】4) モダフローはモンサント社製、商品名、表面調整剤

5) 塗装工程の項の3C2Bは3コート2ベイクの略である。具体的には、カチオン電着塗料および中塗塗料を塗装し加熱硬化した被塗物に、アクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型メタリック塗料(硬化膜厚20 μ)およびアクリル樹脂-メラミン樹脂系有機溶剤型第1クリアー塗料(硬化膜厚25 μ)を塗装し、140℃で30分加熱して該両塗膜を硬化させた後、第2クリアー塗料として本発明の実施例で得た塗料を硬化膜厚25 μ になるように塗装し、140℃で30分加熱して、試験用塗板を得る。

【0122】試験項目のうち、「最小弾性率」以外はすべてこの3C2Bで得た塗板を用いて塗膜試験を行い、最小弾性率は実施例で得た塗料組成物の単独塗膜(硬化膜厚40 μ になるように塗装し、140℃で30分加熱硬化したもの)について測定した。

【0123】6) 仕上り外観は目視評価の結果であり、○はツヤおよび平滑性などが良好、△はツヤおよび平滑性がかなり劣る、×はツヤおよび平滑性など著しく劣ることを示す。

【0124】7) 硬度は塗板を20℃または60℃に加熱し、その塗膜温度でツーコン硬度を測定した結果である。

【0125】8) 耐酸性は、塗面に40%硫酸水溶液を0.4cc滴下し、熱風乾燥機で60℃で15分加熱してから水洗したのち、目視評価した結果である。○は全く異常を認めない、△はスポット跡が少し残る、×はシミ、白化またはフクレが著しいことを示す。

【0126】9) 汚染除去性は、カーボンブラック(日本粉体工業技術協会製、試験用ダスト12種)0.25部と脱イオン水99.75部との混合液に硫酸を加えてpH3.0に調整した試験液を塗板に噴霧し、温度20℃、湿度70%の雰囲気中で17時間静置したのち、80℃の温風乾燥機内で6時間加熱する。これを4サイクル

繰り返してからスポンジで塗面を水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△は汚染が少し認められる、×は汚染が著しく認められることを示す。

【0127】10) 耐鳥フン性は、野外で採取したハト糞を脱イオン水に混合して濃度30%とし、ディスパーで30分攪拌してからガーゼで濾過した濾液を試験液とし、この試験液0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオープンで70℃30分加熱したのち、水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、くもり、フクレが少し認められる、×はシミ、くもり、フクレが著しく認められることを示す。

【0128】11) 耐花粉性は、野外で採取したスギ花粉を脱イオン水で0.5%液とし、この0.4ccを塗面に滴下し、グラジエントオープンで65℃30分加熱したのち、水洗した塗面を目視評価した結果である。○は汚染を全く認めない、△はシミ、フクレ、チジミが少し認められる、×はシミ、フクレ、チジミが著しく認められることを示す。

【0129】12) 最小弾性率は150~200℃での動的弾性率の最小率(dynes/cm²)である。

【0130】13) 酸処理後の水接触角は試験板を2.5%硫酸水に20℃で24時間浸漬し、次いで付着した硫酸水を水洗し、乾燥を行った後、協和化学(株)製コンタクトングルメーターDCAA型を用い、塗膜表面に脱イオン水0.03ccの水滴を滴下し、20℃で3分後に測定した数値。

【0131】14) 屋外暴露試験は関西ペイント(株)東京工場・南面30度の角度に試験板を設置した。それぞれ、6ヶ月暴露された試験板を、水洗いなどの試料調整をすることなしに、塗膜特性を評価した。

【0132】15) 初期水接触角は屋外暴露を行う前の試験板を協和化学(株)製コンタクトングルメーターDCAA型を用い、塗膜表面に脱イオン水0.03ccの水滴を滴下し、20℃で3分後に測定した数値。

【0133】外観(汚れ)は塗面の汚れ度合いを評価した。

【0134】

○=試験前の塗板に対して、汚れ変化のないもの

△=試験前の塗板に対して、汚れ変化が認められるもの

×=試験前の塗板に対して、著しく汚れ変化が認められるもの。

【0135】比較例1~2

上記比較例用成分などを用いて塗料組成物を調製した。これらの配合比率を表1に示す。表1の各成分の配合量、平均EP当量、B/Aモル比、3C2B、「最小弾性率」などは上記実施例と同じ意味である。また、試験方法および評価基準も判定も上記実施例と同じである。

【0136】比較例3

実施例1における3C2Bの第2クリアー塗料として使

用した「本発明の実施例で得た塗料」を下記酸エポキシ系クリアー塗料に変更した以外は、すべて実施例1と同様に行った。その性能試験結果を表1に示す。

【0137】クリアー塗料：（酸エポキシ系）

マレイン酸のエタノール単エステル化物200部、アクリル酸50部、*n*-ブチルアクリレート200部、*n*-ブチルメタリレート350部およびスチレン200部からなる重合体（数平均分子量6,000の酸基含有アクリル樹脂）の50%キシレン溶液と、グリシジルメタクリレート350部、ヒドロキシエチルメタクリレート1*10

*30部、*n*-ブチルアクリレート300部、*n*-ブチルメタリレート120部およびスチレン100部からなる重合体（数平均分子量10,000のエポキシ基含有アクリル樹脂）の50%キシレン溶液とを固形分比で酸基含有アクリル樹脂/エポキシ基含有アクリル樹脂=60/40になるように混合し、さらにテトラエチルアンモニウムブロミドを樹脂固形分100重量部あたり0.5重量部添加する。

【0138】

【表1】

表1

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
A-1	70	70		50	70	50	
A-2			60				
B-1	30	30	40		30	50	
B-2				50			
C-1	5			5		5	
C-2		10					
C-3			5				
D-1	0.5		0.5	0.5	0.5		
D-2		0.5					
平均EP当量	156	156	231	173	156	173	
B/Aモル比	0.26	0.26	0.73	0.6	0.26	0.6	
モダフロー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
塗装工程	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B	3C2B
仕上り外観	○	○	○	○	○	○	○
硬 度 20℃	19	17	17	17	20	9	10
60℃	10	9	9	11	12	2	2
最小弾性率	2.4×10^9	2.0×10^9	1.5×10^9	1.9×10^9	3.0×10^9	5.0×10^7	1.2×10^9
耐酸性	○	○	○	○	○	×	○
汚染除去性	○	○	○	○	○	×	△
耐鳥フン性	○	○	○	○	○	×	×
耐花粉性	○	○	○	○	○	△	×
酸処理後水接触角 (°)	21	19	23	22	72	23	68
初期水接触角 (°)	89	88	88	89	81	88	88
曝露6ヶ月後 外観	○	○	○	○	×	△	×
水接触角 (°)	25	20	22	26	63	22	58

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 133/14

C 0 9 D 133/14

183/04

183/04